

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 115.254

N° 1.532.053

Classification internationale : C 08 f // D 06 m

Nouveaux agents hydrofuges et oléofuges, procédé de traitement de matières et articles textiles les mettant en œuvre et produits ainsi traités.

Société dite : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 21 juillet 1967, à 16^h 9^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 27 mai 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 27 du 5 juillet 1968.)

(2 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique les 22 juillet 1966, sous le n° 567.077, et 27 avril 1967, sous le n° 634.083, aux noms de MM. Stuart RAYNOLDS et Thomas King TANDY, Jr.)



La présente invention concerne de nouveaux agents et de nouvelles compositions repoussant l'eau et les huiles et destinées à être appliquées sur des matières textiles, ainsi que la préparation de ces agents et de ces compositions.

La présente invention concerne un produit hydrofuge et « oléofuge », c'est-à-dire un produit repoussant l'eau et l'huile, comprenant un polymère fluoré préparé par polymérisation en émulsion aqueuse, en présence d'un initiateur de radicaux libres. Le polymère fluoré est un interpolymère préparé à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- Environ 70 % à 95 % en poids d'au moins un monomère de formule $R_fCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$, dans laquelle R_f est un radical perfluoroalkyle contenant 4 à 14 atomes de carbone;
- Environ 5 % à 30 % en poids de méthacrylate de 2-éthylhexyle;
- Environ 0,1 % à 1 % en poids d'un composé de formule $RCH(OH)CH_2O_2CCR' = CH_2$, dans laquelle R et R' désignent chacun l'hydrogène ou le groupe méthyle; et
- 0 % à environ 0,5 % en poids de N-méthylolacrylamide.

Ainsi, les nouveaux interpolymères fluorés contiennent 70 % à 95 % en poids d'unités provenant d'au moins un monomère de formule $CH_2 = C(CH_3)CO_2CH_2CH_2R_f$, 5 % à 30 % en poids d'unités provenant du méthacrylate de 2-éthylhexyle, 0,1 % à 1 % en poids d'unités provenant d'un composé de formule $RCH(OH)CH_2O_2CR' = CH_2$, et 0 % à 0,5 % d'unités provenant du N-méthylolacrylamide.

L'invention concerne également un mélange hydrofuge et oléofuge de polymères comprenant :

- L'interpolymère décrit dans le paragraphe précédent; et

b. Un polymère d'au moins un monomère choisi parmi :

- Les composés vinyldéniques polymérisables exempts de fluor non vinylique; et
- Les diènes conjugués.

Ces mélanges de polymères fluorés et de polymères vinyldéniques contiennent environ 3 % à 60 % en poids du constituant $CH_2 = C(CH_3)CO_2CH_2CH_2R_f$ sous forme polymérisée, la proportion préférée étant de 40 % à 50 %. Etant donné que le polymère fluoré contient lui-même de 70 % à 95 % du constituant $CH_2 = C(CH_3)CO_2CH_2CH_2R_f$ sous forme polymérisée, une quantité suffisante de polymère vinyldénique est ajoutée, pour amener la concentration de $CH_2 = C(CH_3)CO_2CH_2CH_2R_f$ polymérisé à une valeur comprise entre 3 % et 60 %.

L'invention concerne également un procédé pour traiter des matières fibreuses à l'aide d'une émulsion aqueuse de l'interpolymère fluoré ou du mélange de polymères décrit plus haut, en quantités suffisantes pour assurer une absorption par la fibre d'environ 0,1 à environ 10 % des compositions polymères, par rapport au poids de la fibre, la matière fibreuse traitée étant ensuite séchée et chauffée à une température comprise entre environ 66 et 195 °C, pendant au moins 15 secondes.

L'invention concerne encore des émulsions aqueuses de l'interpolymère fluoré et des émulsions aqueuses du mélange de polymères précité.

Dans le monomère de formule $R_fCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$, R_f est, de préférence, un radical perfluoroalkyle contenant 4-14 atomes de carbone et, de préférence, 6-10 atomes de carbone, tel qu'un radical perfluorobutyle, perfluorohexyle, perfluorodécyle, perfluorotétradécyle, etc.

Dans $RCH(OH)CH_2O_2CCR' = CH_2$, chacun des

symboles R et R' désigne l'hydrogène ou le groupe CH₃. Ainsi, RCH(OH)CH₂O₂CCR' = CH₃, désigne quatre composés, à savoir l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle et le méthacrylate de 2-hydroxypropyle. Parmi ceux-ci, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle est le composé préféré. On préfère utiliser des mélanges à parties égales en poids de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et de N-méthylolacrylamide.

Le brevet des États-Unis d'Amérique n° 3.282.905 décrit la préparation des monomères de formule F(CF₂)_nCH₂CH₂O₂CC(CH₃) = CH₂ dans laquelle n est compris entre 4 et 14 dans les composés individuels, n étant, de façon prédominante, égal à 6, 8 et 10, dans un rapport pondéral de 3:2:1. Ce dernier mélange est le monomère fluoré préféré dans le cadre de la présente invention.

Un polymère fluoré préféré suivant la présente invention contient environ 75 % en poids du mélange préféré précité de monomères fluorés, dans lesquels n est égal à 6, 8 et 10 dans le rapport 3:2:1, environ 25 % en poids de méthacrylate de 2-éthylhexyle et 0,25 % en poids de chacun des composés que sont le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et le N-méthylolacrylamide.

Un autre polymère fluoré préféré suivant la présente invention contient environ 85 % en poids du mélange de monomères fluorés préférés indiqué plus haut, environ 15 % en poids de méthacrylate de 2-éthylhexyle, 0,25 % en poids de chacun des deux composés que sont le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et le N-méthylolacrylamide.

Les polymères fluorés préférés suivant la présente invention ont des viscosités inhérentes d'environ 0,1 à environ 1,2 sous forme de solutions à 0,5 % dans du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane à 30 °C. La viscosité inhérente est définie par la formule :

$$V_t = \frac{1}{C} \ln \left[\frac{V}{V_0} \right]$$

dans laquelle V_t est la viscosité inhérente, C est la concentration en polymère en grammes par 100 ml de solution, V est la viscosité de la solution, V₀ est la viscosité du solvant et ln est le logarithme naturel. La viscosité inhérente du polymère est réglée en ajoutant des agents de transfert de chaîne, tels que le dodécyl mercaptan, aux milieux de polymérisation, comme décrits davantage dans la suite du présent mémoire.

Si l'on incorpore moins de 5 % ou plus de 30 % de méthacrylate de 2-éthylhexyle au polymère fluoré, des résultats inférieurs sont obtenus en ce qui concerne la répulsion des huiles. Le troisième constituant, RCH(OH)CH₂O₂CCR' = CH₃, tel que décrit plus haut, ou les mélanges de ce constituant avec du N-méthylolacrylamide sont principalement présents pour conférer de la durabilité au polymère. Plus le polymère est

durable, plus il est difficile d'éliminer le polymère fluoré au cours des extractions qui ont normalement lieu au cours du lavage et du nettoyage à sec des matières textiles traitées. Si une quantité inférieure à 0,1 % du méthacrylate précité est présente, on obtient une médiocre durabilité; si des quantités supérieures à environ 1 % sont présentes, d'autres caractéristiques de l'agent hydrofuge et oléofuge sont défavorablement affectées.

Les polymères fluorés suivant la présente invention doivent se préparer par polymérisation en émulsion aqueuse, en utilisant un initiateur de radicaux libres. On peut utiliser n'importe quel système connu pour la polymérisation en émulsion aqueuse d'esters insolubles dans l'eau de l'acide méthacrylique. En général, on peut utiliser n'importe quel initiateur de radicaux libres, tel que les peroxydes organiques ou minéraux ou les composés azoïques organiques aliphatiques. De manière générale, on peut utiliser des agents émulsionnants cationiques ou anioniques dans la polymérisation, mais on évite généralement d'employer des agents nonioniques. Les agents cationiques sont préférés, en particulier les tert.-alkyl amines à longue chaîne.

Un procédé préféré pour préparer les polymères fluorés suivant la présente invention consiste à pré-émulsionner les monomères R₁CH₂CH₂O₂CC(CH₃) = CH₂ et méthacrylate de 2-éthylhexyle insolubles dans l'eau, en utilisant de l'acétate de diméthyl octadécylamine comme agent dispersant, puis à ajouter cette émulsion à une solution aqueuse des monomères solubles dans l'eau, de l'initiateur azo et d'un agent modificateur de chaîne du type mercaptan, de préférence le dodécyl mercaptan. On utilise 0,03 % à 0,1 % en poids de dodécyl mercaptan, par rapport au poids total des monomères. L'initiateur préféré est le dichlorhydrate d'azobis(isobutyramidine). La teneur totale en monomères dans le procédé préféré de polymérisation en émulsion aqueuse est d'environ 25 % en poids.

La température de polymérisation qui dépend évidemment de l'initiateur utilisé peut varier entre 40 °C et 130 °C, lorsque la pression autogène est utilisée. Le catalyseur azoïque préféré cité plus haut nécessite une température d'environ 65 °C. Des températures plus élevées peuvent être atteintes, lorsqu'on utilise des peroxydes minéraux, tels que le persulfate de potassium, des peroxyanhydrides, tels que le peroxyde de benzoyle, des peroxy esters, tels que le perbenzoate de tert-butyle et des peroxydes de ditert.-alkyle, tels que le peroxyde de ditert.-butyle.

Lorsque le polymère fluoré contient plus de 80 % de R₁CH₂CH₂O₂CC(CH₃) = CH₂, on préfère utiliser un système de polymérisation différent, c'est-à-dire un système de polymérisation en dispersion aqueuse. Ce procédé est identique à celui

décrit dans les paragraphes précédents, si ce n'est que l'on utilise un initiateur azotique insoluble dans l'eau, de préférence de l'azo bis-(isobutyronitrile). Les températures et durées de polymérisation sont sensiblement les mêmes que pour le procédé décrit plus haut. Bien qu'on préfère l'utiliser pour préparer des polymères contenant plus de 80 % de monomère fluoré, ce procédé peut être utilisé pour préparer n'importe lequel des polymères fluorés suivant la présente invention.

L'expression « monomère vinylidénique », dans son sens le plus large, telle qu'elle est utilisée dans le présent mémoire, désigne n'importe quel monomère polymérisable contenant le groupe $\text{CH}_2 = \text{C} <$, les monomères vinyliques polymérisables qui contiennent le groupe $\text{CH}_2\text{CH} =$ constituant une sous-classe de monomères vinylidéniques. L'expression « monomère vinylidénique polymérisable », telle qu'elle est utilisée dans le présent mémoire, englobe également les molécules polymérisables contenant plus d'une fonction polymérisable, dans le cas où ces fonctions n'agissent pas l'une sur l'autre et se polymérisent, par conséquent, séparément. Les diènes conjugués sont ajoutés séparément, parce que les deux fonctions polymérisables présentes dans les diènes conjugués coopèrent et se polymérisent en une seule unité.

Dans la plupart des cas, le polymère provenant des monomères vinylidéniques n'a pas besoin d'être réticulé. Cependant, dans certaines circonstances d'utilisation où l'on fait usage de polymères vinylidéniques qui ne sont pas réticulés, il s'accumule de la matière sur les rouleaux, en particulier lorsque des températures élevées, par exemple des températures supérieures à 49 °C sont utilisées, au cours de l'application du mélange de monomères sur des matières textiles. Dans ces cas, il est préférable d'utiliser un polymère vinylidénique réticulé. Ceci se fait le plus facilement en ajoutant une petite quantité, par exemple 0,001 % à 10 % en poids, d'un diène conjugué au polymère vinylidénique tel que le diméthacrylate d'éthylène.

Dans le but d'obtenir un polymère résistant au lavage et au nettoyage à sec, il est habituellement souhaitable d'incorporer au polymère vinylidénique une petite quantité d'un monomère, tel que le méthacrylate ou l'acrylate de 2-hydroxyéthyle ou de 2-hydroxypropyle, le N-méthylol-acrylamide ou le méthacrylamide, l'acrylate ou le méthacrylate de glycidyle.

Parmi les composés vinylidéniques polymérisables exempts de fluor non vinylique que l'on peut utiliser dans le cadre de la présente invention, on peut citer les acrylates et méthacrylates d'alkyle, les esters vinyliques d'acides aliphatiques, le styrène et les alkyl styrènes, les halogénures de vinyle, les halogénures de vinylidène, les esters allyliques, les vinyl alkyl cétones, certains acryl-

amides, ainsi que le 1,3-butadiène et ses dérivés. Comme exemples de composés particuliers utilisables, on peut citer les acrylates et méthacrylates d'alkyle, dont le groupe alkyle est choisi parmi les groupes méthyle, propyle, butyle, isoamyle, 2-éthylhexyle, octyle, décyle, lauryle, cétyle et octadécyle. Comme autres exemples de composés vinylidéniques polymérisables, on peut citer l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le caprylate de vinyle, le laurate de vinyle, le stéarate de vinyle, le styrène, l' α -méthylstyrène, le p-méthylstyrène, le fluorure de vinyle, le chlorure de vinyle, le bromure de vinyle, le fluorure de vinylidène, le chlorure de vinylidène, l'heptanoate d'allyle, l'acétate d'allyle, le caprylate d'allyle, le caproate d'allyle, la vinyl méthyl cétone et la vinyl éthyl cétone. Comme exemples de diènes conjugués, on peut citer le 1,3-butadiène, le 2-chloro-1,3-butadiène, le 2,3-dichloro-1,3-butadiène et l'isoprène.

La classe préférée de monomères vinylidéniques est celle des méthacrylates d'alkyle, tels que les méthacrylates de *n*-butyle, *n*-amyle, *n*-hexyle, isoamyle, 2-éthylhexyle, *n*-heptyle et *n*-octyle. Le styrène, le 2,3-dichloro-1,3-butadiène et les acrylates d'alkyle peuvent également être utilisés dans le cadre de la présente invention, mais ils sont, en général, moins préférables que les méthacrylates. Dans ce groupe, le méthacrylate de 2-éthylhexyle est particulièrement préféré.

Les diènes non conjugués utilisés pour réticuler les polymères vinylidéniques, lorsque cela s'avère nécessaire pour certaines applications, contiennent deux groupes vinylidène polymérisables qui ne peuvent pas polymériser ensemble, comme cela se produit avec les diènes conjugués, tels que le 1,3-butadiène. Ces composés non conjugués peuvent être des esters acryliques d'alkanediols, des esters divinyls d'acides alkanedioïques, des esters vinyliques d'acides du type acrylique, des composés aromatiques divinylés et des composés analogues. Comme exemples d'esters du type acrylique d'alkanediols, on peut citer les diacrylates et diméthacrylates des diols suivants : éthylène glycol, 1,3-propylène glycol, tétraméthylène glycol, pentaméthylène glycol, hexaméthylène glycol, décamméthylène glycol et diéthylène glycol. Comme exemples d'esters divinyls d'acides alkanedioïques utilisables, on peut citer le succinate de divinyle, l'adipate de divinyle et le subérate de divinyle. Comme exemples de composés aromatiques divinyls, on peut citer le divinyl benzène et le divinyl toluène. Comme esters vinyliques et esters allyliques d'acides du type acrylique utilisables, on peut citer l'acrylate de vinyle et le méthacrylate de vinyle, l' α -chloroacrylate de vinyle, l'acrylate d'allyle et le méthacrylate d'allyle. Ces monomères divinyls assurent une réticulation du copolymère vinylidénique. La réticulation paraît empêcher la formation d'une masse semblable à une gomme,

au cours de l'application à haute température décrite plus haut. Parmi les diènes non conjugués du groupe cité plus haut, on donne la préférence au diméthacrylate d'éthylène.

Le polymère vinyldénique préféré contient environ 98 % de méthacrylate de 2-éthylhexyle et environ 2 % de N-méthylolacrylamide. Le polymère vinyldénique réticulé préféré contient environ 97,5 % de méthacrylate de 2-éthylhexyle, environ 2 % de N-méthylolacrylamide et environ 0,5 % de diméthacrylate d'éthylène.

Les polymères vinyldéniques se préparent aisément sous forme d'émulsions aqueuses, en appliquant, de manière générale, les mêmes procédés que ceux utilisés pour préparer les polymères fluorés, comme décrit plus haut. Les mélanges de polymères sont alors obtenus en mélangeant des quantités appropriées de chaque émulsion. L'émulsion obtenue peut encore être diluée, à volonté.

Le seul problème qui pourrait se poser, lorsqu'on mélange de telles solutions, réside dans le fait que les agents émulsionnants utilisés pour préparer l'émulsion de polymère fluoré et l'émulsion de polymère vinyldénique peuvent n'être pas compatibles l'un avec l'autre. Habituellement, il n'est, en particulier, pas prudent de mélanger des agents émulsionnants anioniques et cationiques. L'agent émulsionnant préféré pour la préparation de l'émulsion de polymère vinyldénique, tout comme pour la préparation du polymère fluoré, est l'acétate de diméthyl-octa-décylamine.

Lorsqu'elles doivent être utilisées dans une composition servant à rendre des matières textiles hydrofuges et oléofuges, les émulsions de polymères obtenues par les procédés décrits plus haut sont habituellement employées directement dans le bain de foulardage, sans qu'il soit nécessaire d'isoler l'interpolymère ou le mélange de polymères.

Les compositions sont appliquées, de préférence, sous forme d'une dispersion aqueuse, à la brosse, par trempage, par pulvérisation, par foulardage, par enduisage au moyen d'un rouleau ou par une combinaison quelconque de ces procédés. Ainsi, la dispersion concentrée de composition polymère peut être utilisée sous forme d'un bain de foulardage, en la diluant avec de l'eau, jusqu'à une teneur en matière solide de 0,1 % à 10 % du poids du bain. La matière textile ou, si on le désire, le papier est foulardé dans ce bain, après quoi il est débarrassé de l'excès de liquide, en utilisant habituellement des rouleaux presseurs de façon que la quantité pondérale de polymère sec absorbée par la fibre soit comprise entre environ 0,1 et 10 % du poids de la fibre. La matière traitée est alors séchée et chauffée entre 66 °C et 195 °C, de préférence entre 120 °C et 195 °C, pendant au moins environ 15 secondes, pour lui conférer le caractère hydrofuge et oléofuge maximal. La matière textile ou le papier obtenu résiste à l'eau

et aux huiles et la matière textile conserve cette résistance, même après de nombreux lavages et nettoyages à sec.

Il est de pratique courante, dans l'industrie textile, de traiter des tissus à l'aide de plusieurs agents à la fois. Ces agents peuvent être constitués par des émoullients, des agents conférant de la résistance au froissement, des agents mouillants, des agents antistatiques, des apprêts résineux, etc. Nombre de ces agents ont tendance à diluer la fraction de polymère vinyldénique de la composition de polymères par des matières qui sont inertes, en tant qu'agents hydrofuges et oléofuges. Dans ces cas, on obtient de meilleurs résultats en utilisant des concentrations plus élevées en $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$, sous forme polymérisée que lorsque les compositions hydrofuges et oléofuges suivant la présente invention sont utilisées seules. Lorsque d'autres adjuvants ne sont pas utilisés, les proportions d'environ 25 % de $\text{R}_1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ polymérisé donnent des résultats intéressants. Lorsque d'autres adjuvants sont utilisés, des concentrations plus élevées sont nécessaires, mais une concentration d'environ 60 % constitue la limite supérieure en pratique. Une proportion d'environ 40 % à 50 % en poids de $\text{R}_1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$ est préférée, dans la plupart des cas, lorsque d'autres adjuvants sont utilisés, en particulier au point de vue de la valeur d'utilisation.

Les compositions suivant la présente invention peuvent être appliquées sur des supports divers, tels que des pellicules, des fibres, des fils, des tissus et des articles constitués de filaments, de fibres ou de fils provenant de matières polymères naturelles, naturelles modifiées ou synthétiques ou de mélanges de ces matières avec d'autres matières fibreuses et d'autres matières poreuses qui absorbent et véhiculent les liquides à faible tension superficielle, soit sur leurs surfaces, soit dans leurs interstices, par action capillaire. Comme exemples de matières auxquelles les compositions suivant la présente invention peuvent être appliquées, on peut citer le coton, la soie, la cellulose régénérée, le « nylon », les polyesters linéaires formant des fibres, le polyacrylonitrile formant des fibres le nitrate de cellulose, l'acétate de cellulose, l'éthyl cellulose, le papier, les fibres de verre, les produits composites à base de bois pressé ou autrement durci, les métaux, la porcelaine non vitrifiée, le béton poreux, etc. Des tissus écrus ou teints, tels que du satin de coton, de la popeline, de la toile, de la gabardine, etc., conviennent spécialement pour être traités à l'aide des compositions suivant la présente invention, pour obtenir les produits possédant un pouvoir élevé de répulsion vis-à-vis des huiles et de l'eau et relativement peu affectés par l'action de la chaleur, de l'air et de la lumière. Les matières rendues hydrofuges et oléofuges à l'aide des compositions polymères suivant l'inven-

tion conservent une propriété élevée de leur caractère hydrofuge et oléofuge, après lavage et nettoyage à sec.

Dans certaines applications des compositions hydrofuges et oléofuges suivant la présente invention, le polymère vinylidénique n'est pas nécessaire. Ceci est, par exemple, le cas, lorsqu'on traite des tissus d'ameublement, du cuir ou des produits de remplacement du cuir, étant donné que la durabilité, en particulier vis-à-vis du nettoyage à sec, n'est pas importante ou nécessaire. Dans ces cas, le polymère fluoré seul est appliqué sous forme d'une émulsion aqueuse de la manière décrite plus haut pour les compositions de polymères. Lorsqu'on applique la composition sur du cuir ou des produits de remplacement du cuir, on peut le faire à la brosse, par trempage ou par pulvérisation, la composition ne pouvant pas être appliquée par foulardage ou par enduisage à l'aide d'un rouleau. Un caractère hydrofuge et oléofuge adéquat est obtenu, mais il ne faut pas s'attendre à ce que ce caractère soit durable, en particulier après un nettoyage à sec. Les quantités de polymère fluoré utilisées sont sensiblement les mêmes que celles des compositions polymères, soit 0,1 à 10 % en poids. La fixation se fait de la même façon qu'avec les compositions polymères, à condition que les températures de fixation ou durcissement soient adaptées aux caractéristiques du support.

L'invention est décrite davantage dans les exemples suivants donnés à titre purement illustratif. Sauf indication contraire, toutes les parties sont en poids.

Le monomère fluoré est, dans chaque cas, un monomère de formule $F(CF_2)_nCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$, dans laquelle n est égal à 6, 8 et 10 dans le rapport pondéral de 3:2:1, avec une petite quantité de monomère, moins de 10 % en poids, dans lequel n est égal à 12 et 14. Ces monomères ont été préparés par le procédé de l'exemple 2 du brevet des États-Unis d'Amérique n° 3.282.905 en utilisant, au lieu de $CF_3CF_2CF_2CH_2CH_2OH$, comme décrit dans cet exemple, un mélange d'alcools du type $F(CF_2)_nCH_2CH_2OH$, dans lequel les valeurs de n sont celles décrites plus haut, préparé par les procédés décrits dans le brevet des États-Unis d'Amérique n° 3.234.294 et dans le brevet britannique n° 994.607. Les esters fluorés peuvent aussi se préparer par le procédé décrit dans le brevet des États-Unis d'Amérique n° 3.239.557.

Les exemples 1 à 7 illustrent la préparation du polymère fluoré et des polymères vinylidéniques suivant la présente invention.

Exemple 1. — A 118 parties d'eau à 50 °C-55 °C, on a ajouté un mélange préformé de 11,8 parties de diméthyl-octadécylamine et de 7,1 parties d'acide acétique. Lorsque le mélange est terminé, 150 parties de $F(CF_2)_nCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$ et 50 parties de méthacrylate de

2-éthylhexyle du commerce ont été ajoutés. Le mélange obtenu a été amené à passer à deux reprises dans un appareil d'homogénéisation de Manton-Gaulin à une pression manométrique de 210 kg/cm².

L'émulsion de monomères obtenue a été purgée avec de l'azote pendant 1 heure, après quoi on y a ajouté 200 parties d'eau désionisée exempte d'air, ainsi que 66 parties d'eau de rinçage. On a ensuite ajouté 0,503 partie de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle du commerce, 0,840 partie d'une solution aqueuse à 60 % en poids de N-méthylolacrylamide et 0,088 à 0,165 partie de dodécyl mercaptan. Après avoir chauffé le mélange obtenu à 65 °C, pendant 0,5 heure, on a ajouté un mélange de 0,08 partie de dichlorhydrate d'azobis (isobutyramidine) et de 0,25 partie d'eau pour amorcer la polymérisation. On a laissé la température s'élever jusqu'à 70 °C et on a maintenu la masse réactionnelle à cette température pendant 4 heures, tout en agitant. La masse a été ensuite refroidie à la température ambiante, ce qui a permis d'obtenir une émulsion contenant environ 25 % en poids de polymère, le polymère étant constitué approximativement de 75 % en poids d'unités de $F(CF_2)_nCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$, 25 % d'unités de méthacrylate de 2-éthylhexyle, 0,25 % d'unités de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et 0,25 % d'unités de N-méthylolacrylamide.

Exemple 2. — Polymère vinylidénique non fluoré, non réticulé. — Dans ce cas, on n'a pas procédé à un pré-émulsionnement des monomères, comme décrit dans l'exemple 1. La polymérisation en émulsion aqueuse s'est effectuée, dans cet exemple, à une température de 70 °C, pendant 4 heures, en utilisant les ingrédients suivants ajoutés dans l'ordre indiqué :

	parties
Eau déminéralisée	2200
Octadécyldiméthylamine	20
Acide acétique	12,2
Méthacrylate de 2-éthylhexyle	1000
Acétone	237
Chlorure de sodium	0,7
60 % N-méthylolacrylamide	18
Dichlorhydrate d'azobis (isobutyramidine)	0,222

On a obtenu une émulsion à environ 30 % d'un polymère contenant 98 % de méthacrylate de 2-éthylhexyle et 2 % de N-méthylolacrylamide.

Exemple 3. — A. Polymère fluoré. — Dans ce cas, on n'a pas procédé à un pré-émulsionnement des monomères, comme décrit dans l'exemple 1. La polymérisation s'est effectuée à une température de 60 °C, pendant 6 heures, en utilisant les ingrédients suivants ajoutés dans l'ordre indiqué :

	parties
Eau	2200,0
Diméthyl-octadécylamine	30,0
Acide acétique glacial	18,3
$F(CF_2)_nCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$	750,0
Méthacrylate de 2-éthylhexyle	250,0

N-méthylolacrylamide	2,5
Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle	2,5
Acétone.....	1000,0
Dichlorhydrate d'azodisobutyramidine	0,4

Le polymère était sensiblement le même que celui de l'exemple 1.

B. Polymère vinyldénique non fluoré, réticulé.

— La polymérisation s'est effectuée à 70 °C, pendant 4 heures, en utilisant les ingrédients suivants ajoutés dans l'ordre indiqué :

	parties
Eau	2200,0
Diméthyl octadécylamine	20,0
Acide acétique glacial.....	12,2
Méthacrylate de 2-éthylhexyle	950,0
N-méthylolacrylamide	18,0
Diméthacrylate d'éthylène	5,0
Acétone.....	237,0
Chlorure de sodium.....	0,7
Dichlorhydrate d'azobisisobutyramidine	0,222

Le produit était constitué d'une émulsion aqueuse de polymère sensiblement identique à celle de l'exemple 2.

Exemple 4. — On a procédé de la manière décrite dans l'exemple 3B, pour préparer des polymères vinyldéniques réticulés similaires, si ce n'est que les matières suivantes ont été utilisées au lieu des 5,0 parties de diméthacrylate d'éthylène.

Quantité chargée	Poids de diène dans le polymère
	%
1,0 partie de diméthacrylate d'éthylène.....	0,1
2,0 parties de diméthacrylate d'éthylène.....	0,2
3,4 parties de diméthacrylate d'éthylène.....	0,35
0,29 partie de diméthacrylate d'éthylène.....	0,03
25,0 parties de diméthacrylate d'éthylène.....	0,25
100,0 parties de diméthacrylate d'éthylène.....	10,0
1,0 partie de divinylbenzène.....	0,1
10,0 parties de divinylbenzène.....	1,0
50,0 parties de divinylbenzène.....	5,0
100,0 parties de divinylbenzène.....	10,0
1,0 partie de diméthacrylate de propylène.....	0,1
10,0 parties de diméthacrylate de propylène.....	1,0
100,0 parties de diméthacrylate de propylène.....	10,0
1,0 partie de diméthacrylate de pentylène.....	0,1
10,0 parties de diméthacrylate de pentylène.....	1,0
100,0 parties de diméthacrylate de pentylène.....	10,0
1,0 partie d'acrylate de vinyle.....	0,1
10,0 parties d'acrylate de vinyle.....	1,0
100,0 parties d'acrylate de vinyle.....	10,0
1,0 partie d'acrylate d'allyle.....	0,1
10,0 parties d'acrylate d'allyle.....	1,0
100,0 parties d'acrylate d'allyle.....	10,0

Exemple 5. — On a préparé des polymères fluorés en opérant comme dans l'exemple 1, si ce n'est que le méthacrylate de 2-éthylhexyle a été remplacé par une quantité équivalente des monomères suivants :

- Méthacrylate de méthyle;
- Méthacrylate de *n*-propyle;
- Méthacrylate de *n*-butyle;
- Méthacrylate de 2-éthylbutyle;
- Méthacrylate de *n*-amyle;
- Méthacrylate de *n*-hexyle;
- Méthacrylate de 2-butoxyéthyle;
- Méthacrylate de *n*-octyle;
- Méthacrylate de *n*-décyle.

Dans chaque cas, le produit était constitué d'une émulsion aqueuse du polymère ayant sensiblement la même nature que celle obtenue dans l'exemple 1.

Exemple 6. — On a préparé six polymères fluorés, en utilisant le mode opératoire de l'exemple 1 ainsi que le monomère fluoré et le méthacrylate de 2-éthylhexyle de l'exemple 1. Cependant, le troisième monomère a été remplacé par le troisième monomère indiqué dans le tableau I suivant :

(Voir tableau I page suivante)

Dans chaque cas, on a obtenu une émulsion aqueuse de polymère semblable à celle obtenue dans l'exemple 1.

Exemple 7. — On a préparé quatre polymères en utilisant le même mode opératoire, le même monomère fluoré et du méthacrylate de 2-éthylhexyle, comme dans l'exemple 1. Cependant, le troisième monomère a été remplacé par les monomères indiqués dans le tableau II suivant.

(Voir tableau II page suivante)

Dans chaque cas, on a obtenu une émulsion aqueuse de polymère semblable à celle obtenue dans l'exemple 1.

Les exemples suivants démontrent le caractère hydrofuge et oléofuge des compositions suivant la présente invention. On a préparé deux bains de foulardage A et B ayant les compositions indiquées plus loin. Des matières textiles ont été foulardées dans ces bains et la quantité de liquide absorbée a été réglée, pour obtenir les concentrations sur tissu indiquées plus loin, par réglage des rouleaux presseurs. Les tissus ont ensuite été séchés à 171 °C et fixés, pendant 2 mn, à 171 °C par des techniques bien connues des spécialistes.

(Voir tableau page 8)

Les répulsions d'huile et d'eau ont été déterminées en utilisant les procédés décrits ci-après.

Le caractère hydrofuge des échantillons de tissu a été testé en utilisant le procédé A.A.T.C.C. 22-1952 de l'American Association of Textile Chemists and Colourists. Une valeur de 100 indique une absence de pénétration d'eau ou d'adhérence d'eau en surface; une valeur de 90

TABLEAU I

Numéro du polymère	Qualités relatives en parties		Troisième monomère
	Monomère fluoré	Méthacrylate de 2-éthylhexyle	
6-1	75	25	HOCH ₂ CH ₂ O ₂ CCH = CH ₂ 0,25
6-2	75	25	HOCH ₂ NHCOCH = CH ₂ 0,25
6-3	75	25	HOCH ₂ CH ₂ O ₂ CCH = CH ₂ 0,5
6-4	75	25	HOCH ₂ NHCOCH = CH ₂ 0,5
6-5	75	35	CH ₃ CH(OH)CH ₂ O ₂ CCH = CH ₂ 0,25
6-6	75	25	CH ₃ CH(OH)CH ₂ O ₂ CCH = CH ₂ 0,5
			CH ₃ CH(OH)CH ₂ O ₂ CCH = CH ₂ 0,25
			HOCH ₂ NHCOCH = CH ₂ 0,25
			CH ₃ CH(OH)CH ₂ O ₂ CCH = CH ₂ 0,5
			HOCH ₂ NHCOCH = CH ₂ 0,5

TABLEAU II

Numéro du polymère	Quantités relatives en parties		Troisième monomère
	Monomère fluoré	Méthacrylate de 2-éthylhexyle	
7-1	75	25	HOCH ₂ CH ₂ O ₂ CC(CH ₃) = CH ₂ 0,5
7-2	75	25	HOCH ₂ CH ₂ O ₂ CC(CH ₃) = CH ₂ 0,25
7-3	75	25	HOCH ₂ CH ₂ O ₂ CCH = CH ₂ 0,25
7-4	75	25	CH ₃ CHOHCH ₂ O ₂ CC(CH ₃) = CH ₂ 0,25

indique une adhérence ou un mouillage léger en certains endroits du tissu, etc.

L'essai visant à déterminer le caractère oléofuge consiste à placer une goutte de la solution à tester, avec précaution, sur la matière textile posée sur une surface horizontale plane. Après 3 minutes, la pénétration ou absorption éventuelle de l'huile dans le tissu est notée visuellement. Pour faciliter l'observation, les solutions huileuses utilisées contiennent une petite quantité d'un colorant bleu soluble dans l'huile, pour augmenter la visibilité. La nature des solutions utilisées est indiquée plus loin; le Nujol est une huile de pétrole purifiée. Une valeur de 5 ou davantage est bonne ou excellente; une valeur de 2 ou davantage ne peut être acceptée que pour certains usages. Ainsi, si un tissu traité repousse les solutions n° 2 à 6, mais ne repousse pas la solution n° 7, sa valeur est 6. Si le Nujol pénètre dans le tissu, la valeur attribuée est de 0.

Après avoir déterminé les valeurs de répulsion d'huile et d'eau, une partie de chacun des échan-

Valeur de répulsion d'huile	Solution d'essai	Tension superficielle Dynes/cm à 25 °C
9	n-heptane	20,0
8	n-octane	21,8
7	n-décane	23,5
6	n-dodécane	25,0
5	n-tétradécane	26,7
4	50-50-hexadécane- Nujol	28,7
3	25-75-hexadécane- Nujol	30,3
2	Nujol	31,2

illons de tissus traités a été soumise à trois lavages classiques et les valeurs de répulsion d'huile et d'eau ont été à nouveau déterminées. Un lavage classique consiste à agiter le tissu traité pendant 40 minutes à 60 °C-100 °C dans de l'eau contenant 0,1 % en poids d'un savon neutre en paillettes plus 0,05 % de cendre de soude, à rincer le tissu à trois reprises avec de l'eau à 60 °C, à sécher le tissu, puis à exercer une pression sur chaque face du tissu à une température de 145 ± 5 °C pendant 30 secondes. Une partie de chaque échantillon de tissu a également été soumise à trois nettoyages à sec et les valeurs de remulsion d'huile et d'eau ont été à nouveau déterminées. Le nettoyage à sec consiste à agiter le tissu traité pendant 20 minutes dans du tétrachloréthylène contenant 2 % de détergent de nettoyage à sec (R.R. Street Company) et 0,5 % d'eau. Les tissus ont été ensuite séchés d'abord par centrifugation pendant 1 minute, puis par traitement, pendant 5 minutes, dans un séchoir à tambour à une température de 71 °C. Les tissus ont été ensuite soumis à une pression, pendant 15 secondes, sur chaque face, à une température de 145 ± 5 °C.

Exemple 8. — Les valeurs de répulsion d'eau et d'huile et les résultats obtenus en utilisant divers polymères fluorés dans les compositions A et B sont indiqués dans le tableau III. Les commentaires suivants s'appliquent à tous les cas :

1. Tous les agents oléofuges et hydrofuges étaient constitués par des émulsions de matières solides à 13,5 % d'ingrédient actif, les matières solides étant constituées par des mélanges de

Constituants	Poids par rapport au poids du tissu (PPT)
	%
Composition A :	
Produit hydrofuge A (1).....	1,8
Catalyseur 1 (1).....	0,13
« Synthrapol KB » (1).....	0,028
« Emollient » ND » (1).....	0,83
« Quabond VH 4 » (1).....	1,1
Résine « Aerotex 44 » (1).....	7,3
Chlorure de magnésium.....	1,1
Agent répulsif de l'eau et des huiles	comme indiqué dans les exemples
Composition B :	
Produit hydrofuge B (1).....	0,42
Catalyseur 1 (1).....	0,105
Méthylolstéaramide.....	0,34
« Triton-W-30 » (1).....	0,025
Aerotex 23 « Spécial » (1).....	3,4
Résine « Aerotex MW » (1).....	0,67
Catalyseur « 101 » (1).....	0,75
Tampon « DCY » (1).....	0,20
Agent répulsif de l'eau et des huiles.	comme indiqué

(1) **Produit hydrofuge A.** — Dispersion à 27 % d'ingrédients actifs solides constitués de 46 % de cire de paraffine, 46 % de produit de réaction d'hexaméthoxyméthylmélatamine avec 3 moles d'acide blénique du commerce, de 4 % de diméthylolctadécylamine et de 4 % d'acétate de diméthyl-tétradécylamine.

Catalyseur 1, catalyseur RB — 2 parties de glycolate d'aluminium + 1 partie d'acide glycolique.

« Synthrapol KB » — agent tensio-actif nonionique, produit de condensation d'oxyde d'éthylène et d'alcool indécylrique (fabriqué par Imperial Chemical Industries).

Softener « ND » — dispersion de polyéthylène.

Quabond VH 4 — émulsion à 25 % d'acétate de polyvinyle.

Résine « Aerotex 44 » — résine conférant de la résistance au froissement du type mélamine (fabriquée par American Cyanamid Co.).

Produit hydrofuge B. — Composition de 25 % de cire de paraffine, 75 % du produit de réaction d'hexaméthoxyméthylmélatamine + 3 moles d'acide stéarique + 1 mole de triéthanolamine + acide acétique.

« Triton-W-30 » — agent mouillant du type éther alkyl aryle (fabriqué par Rohm & Haas Co).

« Aerotex 23 Spécial » — résine anti-froissante du type triazine-formaldéhyde (fabriquée par American Cyanamid Co.).

Résine « Aerotex MW » — résine conférant de la résistance au froissement, produit de condensation mélamine-formaldéhyde modifié (fabriquée par American Cyanamid Co.).

Catalyseur « 101 » — nitrate de zinc transformé à 28 % de matières solides.

Tampon « DCY » — composé organique azoté (fabriqué et vendu par American Cyanamid Co.).

polymères fluoré et vinylidénique dans un rapport de 40 % en poids de monomère fluoré polymérisé et de 60 % en poids d'autres monomères. Dans tous les cas, le polymère vinylidénique était celui de l'exemple 3 contenant 0,5 % de diméthacrylate d'éthylène. Dans tous les cas, les compositions A ont été appliquées au tissu 127, une popeline de coton teinte à l'aide d'un pigment manufacturé par la société Dan River Mills. Le tissu 127 a été choisi parce que, en raison de la texture de ce tissu et du fait qu'il est pigmenté, il est difficile d'obtenir des valeurs élevées de répulsion d'huile. Les compositions B ont été appliquées au tissu 112, une popeline 65/35 de polyester « DACRON » et de coton, fabriqué par

Fairforest Mills. Ce tissu a été choisi, parce qu'il est difficile de lui conférer une bonne imperméabilité à l'eau.

(Voir tableau III page 9)

Comme le montre le tableau III, la composition oléofuge et hydrofuge suivant la présente invention (exemple 1) donne une répulsion d'huile surprenante sur le tissu 127. Aucun des autres polymères fluorés oléofuges et hydrofuges ne donne une répulsion d'huile aussi élevée, sauf celui de l'exemple 5G qui contient du méthacrylate de 2-butoxyéthyle; ce polymère a donné une médiocre valeur de répulsion d'eau sur le tissu 112. En ce qui concerne le tissu 112, il est à noter que, lorsque ce tissu est traité à l'aide de la composition suivant la présente invention, il présente un caractère oléofuge et hydrofuge élevé, en comparaison de celui obtenu avec les autres polymères fluorés.

Exemple 9. — Des échantillons du tissu 127 ont été traités de la manière décrite dans l'exemple 8, en utilisant les compositions A suivantes : On a préparé la composition I contenant 0,338 %, par rapport au poids du tissu, d'un mélange du polymère fluoré de l'exemple 1 et du polymère vinylidénique de l'exemple 3 contenant 0,5 % de diméthacrylate d'éthylène. Le mélange de polymères contenait 40 % en poids de monomère fluoré polymérisé.

On a préparé la composition II identique à celle décrite ci-dessus, si ce n'est que le polymère fluoré, préparé de la manière décrite dans l'exemple 1, ne contenait ni N-méthylolacrylamide, ni méthacrylate de 6-hydroxyéthyle.

On a également préparé une composition III contenant 0,338 %, par rapport au poids du tissu, d'un mélange d'un polymère fluoré constitué de 97,5 % du monomère fluoré de l'exemple 1, de 2 % d'acrylate de n-butyle et de 0,5 % de N-méthylolacrylamide et du polymère vinylidénique de l'exemple 3 contenant 0,5 % de diméthacrylate d'éthylène. Le mélange contenait 40 % en poids de monomère fluoré polymérisé.

On a aussi préparé une composition IV identique à la composition I, si ce n'est que le polymère fluoré, préparé de la manière décrite dans l'exemple 1, contenait environ 75 % du monomère fluoré de l'exemple 1, environ 25 % de méthacrylate de 2-éthylhexyle et 0,5 % de N-méthylolacrylamide.

Des échantillons de tissu 112 ont été traités à l'aide de la composition B contenant le mélange de polymères décrit plus haut dans les compositions I, II, III et IV. Ces essais ont été désignés par les symboles B-I, B-II, B-III et B-IV.

Les tissus 112 et 127 traités à l'aide des compositions décrites ci-dessus ont été soumis aux essais de répulsion d'huile et d'eau, successivement avant et après trois lavages et trois nettoyages à sec. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau IV.

TABEAU III

[1.532.053]

Polymère fluoré	Poids PPT (a)	Composition	Réulsion de l'huile	Composition	Réulsion de l'huile de l'eau
Exemple 1	0,27	A	6	B	8/100
Exemple 5A	0,27	A	3	B	0/70 +
Exemple 5B	0,27	A	3	B	0/100
Exemple 5C (b)	0,27	A	3-4	B	2/100
Exemple 5D	0,27	A	4	B	2/100
Exemple 5E	0,27	A	4-5	B	4/100
Exemple 5F (c)	0,27	A	4-5	B	0/100
Exemple 5G	0,27	A	6-7	B	7/80 +
Exemple 5H	0,27	A	4	B	2/100
Exemple 5I	0,27	A	4	B	6/100

(a) Par rapport au poids du tissu — % en poids du mélange de polymère fluoré et de polymère vinylique dans les proportions pondérales décrites plus haut.
(b) Des polymères fluorés contenant des méthacrylate de sec. — butyle d'isoamyle au lieu de méthacrylate de n-butyle utilisé dans cet essai ont donné des résultats équivalents.
(c) Des polymères fluorés contenant du méthacrylate d'éthyle ou du méthacrylate d'isobutyle ont donné des résultats équivalents.

TABEAU IV

Composition	Tissu	Résultats — Réulsion d'huile et d'eau					
		Initiale		3 lavages		3 nettoyages à sec	
		Huile	Eau	Huile	Eau	Huile	Eau
A-I	127	7	100	4	70	5	70
A-II	127	8	100	4	70	0	50
A-III	127	0	80	0	70	0	50
A-IV	127	5	100	5	70 +	0	70
B-I	112	7	100	7	100	7	70 +
B-II	112	8	100	7	80	0	50
B-III	112	7	100	7	100	6	70
B-IV	112	7	100	7	100	4	70

Ces résultats montrent que les polymères des compositions II, III et IV, qui ne contenaient pas le troisième constituant monomère suivant la présente invention, à savoir l'acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle seul ou combiné avec du N-méthylolacrylamide, sont des agents oléofuges et hydrofuges moins durables, en ce sens qu'ils résistent moins bien au nettoyage à sec.

Exemple 10. — Les compositions A-I et A-III précitées ont été appliquées sur le tissu 127 et les compositions B-I et B-III sur le tissu 112, en utilisant le procédé décrit dans l'exemple 8, si ce n'est que diverses températures de fixation ont été utilisées, pendant 2 minutes, comme indiqué dans le tableau V. Les valeurs initiales de réulsion d'huile et d'eau ont été déterminées, en moyenne, pour les compositions A-I et B-I et A-III + B-III à chaque température de fixation. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau V.

(Voir tableau V colonne ci-contre)

Exemple 11. — On a procédé comme dans l'exemple 1, en utilisant diverses quantités de l'agent de transfert de chaîne constitué par le dodécyl mercaptan. Les polymères fluorés obtenus ont été transformés pour former les compositions

TABEAU V

Température de cuisson ou de fixation, °C 2 mn	Réulsion d'eau/Réulsion d'huile	
	Compositions	
	A - I + B - I	A - III + B - III
6	50 +/4	50 +/2
93	70 +/5	70/3
121	80 +/6	80/5
149	90 /7	90/6
171	90 +/7	90/6

A-I et B-I, comme décrit dans l'exemple 9. Les compositions A-I ont été appliquées sur le tissu 127 et les compositions B-I sur le tissu 112 comme décrit dans l'exemple 9 et les tissus obtenus ont été testés. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau VI suivant :

(Voir tableau VI page 10)

Il ressort de ce tableau que les polymères fluorés ayant des viscosités inhérentes comprises entre 0,1 et 1,2 donnent les meilleurs répulsions globales vis-à-vis de l'huile et vis-à-vis de l'eau.

Exemple 12. — On a préparé deux dispersions aqueuses contenant 13,5 % de matières solides. Dans la dispersion I, les matières solides étaient

TABLEAU VI

Polymère fluoré		Composition A Tissu 127		Composition B Tissu 112	
Dodécyl mercaptan (a)	Viscosité inhérente (b)	Huile	Eau	Huile	Eau
%					
0	— (c)	4	70 +	7	100
0,01	1,77	4	80	8	90
0,03	1,10	6	90	7	100
0,10	0,46	6	100	8	100
0,30	0,19	4	90	5	100
1,0	0,09	4	80	4	80 +

(a) % en poids par rapport au poids total de monomères.
 (b) Sous forme de solutions à 0,5 % dans 1,1,2-trichloro-1,1,2-trifluoroéthane à 30 °C.
 (c) Insoluble dans le solvant.

constituées du polymère fluoré de l'exemple 1 et du polymère vinylidénique de l'exemple 2. Ce mélange de polymères contenait 40 % en poids de monomère fluoré polymérisé et constitue une composition oléofuge et hydrofuge suivant la présente invention.

On a préparé, de la même manière, une dispersion II identique à la dispersion I, si ce n'est qu'une quantité équivalente (40 % de monomère fluoré polymérisé dans le mélange) du polymère fluoré utilisé pour préparer la composition III de l'exemple 9 a été utilisée.

A l'aide de ces deux dispersions, les deux compositions indiquées ci-après ont été préparées.

Composition	% en poids PTB	
	C	D
Agent hydrofuge A (a).....	5,5	5,5
$C_{18}H_{37}N \left\{ \begin{array}{l} (CH_2CH_2O)_x H \\ (CH_2CH_2O)_y H \end{array} \right. HCl$	0,018	0,018
$x + y = 15$.		
Dispersion I.....	—	5,5
Dispersion II.....	5,5	—
« Aerotex » 23 Special (a)...	6,5	6,5
« Wicaset » EC (a).....	3,0	3,0
« Cellusoft » P (a).....	3,0	3,0
Tampon DCY (a).....	0,4	0,4
Nitrate de zinc.....	1,0	1,0

(a) L'agent hydrofuge A, l'« Aerotex » 23 Special et le tampon DCY ont été identifiés plus haut.
 PTB — par rapport au poids total du bain.
 « Wicaset » EC : apprêt pour textile constitué d'une émulsion d'acétate de polyvinyle — Wica Chemicals, Inc.
 « Cellusoft » P : émulsion de polyéthylène non ionique pure exempte de cire et d'azote; émoulinant pour matières textiles — Synthron, Inc.

Ces compositions ont été appliquées sur divers tissus de coton imprimés à l'aide d'un pigment, ces tissus contenant diverses quantités de pigment. L'application s'est faite par un seul trempage et un seul pressage, pour donner une absorption de 60 % de liqueur à l'état humide. Le séchage s'est effectué à une température de 115 °C et la fixation à une température de 174 °C pendant 2 mn. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau VII suivant.

TABLEAU VII

Figuant.	Concentration de pigment %	Répulsion d'huile composition	
		C	D
Bleu 1	5 15 30	5 2— 0	7 7 6
Bleu 2	5 15 30	8 7 7	8 8 7+
Bleu 3	5 15 30	7 4 0	7+ 7 7
Brun 1	5 15 30	7 4 0	7 7 6
Brun 2	5 15 30	8 7 7	8 8 7+
Brun 3	5 15 30	7+ 5 2+	7 7 7
Fond blanc		8	8
Répulsion d'eau (coloré et non col.)		100	100

Les résultats indiqués ci-dessus montrent que la composition D qui contient le polymère fluoré suivant la présente invention donne une répulsion d'huile améliorée sur des tissus pigmentés, en comparaison de celle obtenue avec le polymère fluoré de la composition C constituée de 97,5 % de monomère fluoré, de 2 % d'acrylate de n-butyle et de 0,5 % de N-méthylolacrylamide.

Exemple 13. — On a préparé les quatre compositions suivantes :

E-I — Composition A contenant 0,144 % en poids, par rapport au poids du tissu du polymère de l'exemple 1, ajouté sous forme d'une dispersion aqueuse à 7,2 %;

E-II — Composition A contenant 0,180 % par rapport au poids du tissu du polymère de l'exemple 1, ajouté sous forme d'une dispersion aqueuse à 7,2 %;

E-III — Composition B contenant 0,144 %, par

rapport au poids du tissu du polymère de l'exemple 1, ajouté sous forme d'une dispersion aqueuse à 7,2 %;

E-IV — Composition B contenant 0,180 %, par rapport au poids du tissu du polymère de l'exemple 1, ajouté sous forme d'une dispersion aqueuse à 7,2 %;

Les compositions E-I et E-II ont été appliquées sur le tissu 127, les compositions E-III et E-IV sur le tissu 112 de la manière décrite dans la description précédant l'exemple 8. Les résultats obtenus sont indiqués ci-après.

(Voir 1^{er} tableau page 12)

Ces résultats montrent que le polymère fluoré confère, par lui-même, un bon caractère oléofuge et hydrofuge et peut être utilisé sans le polymère

vinylidénique, dans les cas où une résistance au lavage et au nettoyage à sec n'a pas grande importance.

Exemple 14. — Chacun des six polymères de l'exemple 6 a été mélangé avec le polymère vinylidénique de l'exemple 3B dans des proportions telles que le mélange de polymères contienne 40 % de monomère fluoré à l'état polymérisé. Chaque mélange a été ensuite incorporé dans la composition B à deux concentrations. Chaque composition B a été appliquée sur du tissu 112, popeline 65/35 de polyester « DACRON » et de coton teinté en beige au colorant de cuve, type n° 1035, fabriqué par Fairforest Mills. Les valeurs de répulsion d'huile et d'eau sont indiquées dans le tableau VIII suivant.

TABLEAU VIII

Polymère n°	Concentration PTB %	Répulsions					
		Initiale		3 lavages		3 nettoyages	
		Huile	Eau	Huile	Eau	Huile	Eau
6-1	0,270	8	100	8	100	7	70
	0,338	8	100	8	100	7	70
6-2	0,270	8	100	7	100	7	70
	0,338	9	90 +	8	100	7	70
6-3	0,270	8	100	8	100	7	70
	0,338	8	100	8	100	7	70
6-4	0,270	8	100	8	100	7	70
	0,338	8	100	8	100	7	70 +
6-5	0,270	9	100	8	100	7	70
	0,338	8	100	8	100	7	70 +
6-6	0,270	8	100	7	100	7	70
	0,338	8	100	8	100	7	70 +

Exemple 15. — Chacun des polymères désignés par 7-1 et 7-2 de l'exemple 7 a été mélangé au polymère vinylidénique de l'exemple 3B dans des proportions telles que le mélange de polymères contienne 40 % de monomères fluoré sous forme polymérisée. Chaque mélange a été ensuite incor-

poré dans les compositions A et B à deux concentrations. Chaque composition A a été appliquée au tissu 127 (décrit dans l'exemple 8) et chaque composition B a été appliquée sur le tissu 112 (décrit dans l'exemple 14). Les résultats des essais sont indiqués dans le tableau IX suivant.

TABLEAU IX

Polymère n°	Concentration PPT) %	Compo- sition	Répulsions					
			Initiale		3 lavages		3 nettoyages	
			Huile	Eau	Huile	Eau	Huile	Eau
7-1	0,270	A	4	80	4	70	4	70 +
	0,338	A	4	80	4	70	4	70 +
	0,270	B	6	100	6	100	5	70 +
	0,338	B	7	100	6	100	7	70 +
7-2	0,270	A	5	80	4	70 +	2	70 +
	0,338	A	6	80 +	0	70 +	3	70 +
	0,270	B	7	100	7	80	6	70 +
	0,338	B	6	100	7	100	6	70 +

Exemple 16. — En opérant, de manière générale, selon le mode opératoire de l'exemple 1, 15,6 parties de diméthyl-octadécylamine et 9 parties d'acide acétique ont été mélangées avec

122 parties d'eau. Après le mélange, 187 parties de $F(CF_2)_nCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$ et 33 parties de méthacrylate de 2-éthylhexyle ont été ajoutées et le mélange obtenu a été homogénéisé de la

Compositions	Répulsions initiales	
	Huile	Eau
E-I.....	5	90
E-II.....	6	100
E-III.....	7	100
E-IV.....	7	100

manière décrite plus haut. La dispersion obtenue a été diluée avec 184 parties d'eau, purgée avec de l'azote de la manière décrite dans l'exemple 1 et introduite ensuite dans un récipient de réaction contenant 65 parties d'eau, en agitant. Au mélange obtenu, on a ajouté 0,12 partie de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, 0,19 partie de N-méthylol acrylamide en solution aqueuse à 60 % et 0,024 partie de dodécylmercaptan. Le mélange a été repurgé et porté à 65 °C, puis on y a ajouté 0,02 partie d'azo-bis(isobutyronitrile). Le mélange obtenu a été agité pendant 4 h à 70 °C. Le mélange obtenu contenait 85 % de monomère fluoré, 15 % de méthacrylate de 2-éthylhexyle et 0,25 % de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et de N-méthylol

acrylamide. Ce mélange se présentait sous forme d'une dispersion à 26,1 % d'ingrédient actif. Le polymère avait une viscosité inhérente, mesurée de la manière décrite plus haut, de 0,58.

Exemple 17. — On a procédé comme dans l'exemple 16, si ce n'est que l'on a utilisé 0,24 partie de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et 0,38 partie de N-méthylol acrylamide en solution aqueuse à 60 %. Le polymère obtenu contenait alors 0,5 % de chacun de ces deux monomères, les deux autres étant les mêmes. Le produit se présentait sous forme d'une dispersion à 25,6 % d'ingrédient actif et le polymère avait une viscosité inhérente de 0,71, cette viscosité ayant été mesurée de la manière décrite plus haut.

Exemple 18. — On a procédé comme dans l'exemple 16 en réglant les poids de $F(CF_3)_nCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$ et de méthacrylate de 2-éthylhexyle, pour obtenir des polymères contenant des pourcentages d'ingrédients suivants; tous ces polymères contenaient 0,25 % de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et 0,25 % de N-méthylol acrylamide, comme précédemment.

Polymère	$F(CF_3)_nCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$	Méthacrylate de 2-éthylhexyle
	%	%
A.....	95	5
B.....	90	10
C.....	80	20

Exemple 19. — Les émulsions de l'exemple 16 et des exemples 18A-C ont été combinées avec l'émulsion de l'exemple 2, pour obtenir une dispersion à 13,5 % d'ingrédient actif, dans laquelle 40 % des matières solides totales étaient formées du monomère fluoré, comme décrit dans l'exemple 8. Les compositions indiquées plus loin ont été préparées et appliquées sur des tissus en popeline de coton 112 et 407 décrits plus haut, jusqu'à une absorption de 50 % de liqueur en appliquant le procédé décrit plus haut. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau X.

Pour tester le caractère oléofuge, on a utilisé deux systèmes, à savoir celui décrit plus haut et un système dans lequel des échantillons d'huile contenaient un colorant bleu et ont été laissés sur le tissu pendant 3 mn, avant de déterminer la valeur de répulsion d'huile. Ce dernier essai est beaucoup plus sévère que celui indiqué en premier lieu.

Les huiles utilisées pour l'essai et les valeurs correspondantes de répulsion d'huile après 3 mn sont les suivantes :

(Voir tableau colonne ci-contre)

Il est à noter que les solutions utilisées pour les valeurs 1 et 4 à 8 sont les mêmes que dans l'essai décrit antérieurement, les chiffres étant inférieurs d'une unité à ceux de l'essai décrit antérieurement. Les solutions 2 et 3 ne sont pas les mêmes que celles utilisées pour les valeurs 3 et 4 dans

Huile + colorant — 3 mn (H + C — 3 mn)	
Valeur de répulsion d'huile	Solution d'essai
8	n-heptane
7	n-octane
6	n-décane
5	n-dodécane
4	n-tétradécane
3	n-hexadécane
2	65/35 — Nujol/n-hexadécane
1	Nujol

l'autre système. Ces solutions d'essai sont les mêmes que celles utilisées dans la méthode AATCC 118-1966 T, mais cette méthode ne fait pas appel à un colorant et utilise une valeur de 30 secondes.

Composition F.

Constituants	Poids par rapport au poids du tissu
	%
Agent hydrofuge A (2).....	2,0
Aerotex 23 Special (2).....	5,0
MgCl ₂	0,5
$C_{18}H_{37}N \begin{cases} (CH_2CH_2O)_xH \\ (CH_2CH_2O)_yH \end{cases} .HCl$	1,74 % par rapport au poids de l'agent hydrofuge et oléofuge comme indiqué.
Agent oléofuge et hydrofuge (dispersion à 13,5 % d'ingrédient actif).	

Composition G. — Comme la composition F si ce n'est que 0,8 % d'agent hydrofuge B est utilisé au lieu de 2,0 % d'agent hydrofuge A.
(Voir tableau X pages 14 et 15)

Il est évident que les exemples donnés plus haut ne sont qu'illustratifs et que l'invention n'y est pas limitée, de nombreuses modifications pouvant être apportées aux détails décrits plus haut, sans sortir du cadre de l'invention.

RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

1° Un interpolymère comprenant :

a. Environ 70 % à 95 % en poids d'unités provenant d'au moins un monomère de formule : $R_fCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$, dans laquelle R_f est un radical perfluoroalkyle contenant 4 à 14 atomes de carbone;

b. Environ 5 % à 30 % en poids d'unités provenant du méthacrylate de 2-éthylhexyle;

c. Environ 0,1 % à 1 % en poids d'unités provenant du monomère $RCH(OH)CH_2O_2CC(R')=CH_2$, dans lequel R et R' désignent chacun l'hydrogène ou le groupe méthyle; et

d. 0 % à environ 0,5 % en poids d'unités provenant de N-méthylolacrylamide.

2° Un interpolymère selon 1°, dans lequel le constituant a est un mélange de monomères fluorés comportant principalement des radicaux perfluoroalkyle à chaîne droite contenant 6, 8 et 10 atomes de carbone dans le rapport pondéral approximatif de 3:2:1, et les constituants c et d comprennent un mélange à parties égales en poids de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et de N-méthylolacrylamide, la viscosité inhérente du polymère, sous forme d'une solution à 0,5 % dans du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane à 30 °C, étant d'environ 0,1 à environ 1,2.

3° Un interpolymère selon 2°, qui contient environ 75 % en poids du monomère $R_fCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$, environ 25 % en poids de méthacrylate de 2-éthylhexyle, environ 0,25 % en poids de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et environ 0,25 % en poids de N-méthylolacrylamide.

4° Un interpolymère selon 2°, qui contient environ 85 % en poids de monomère $R_fCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$, environ 15 % en poids de méthacrylate de 2-éthylhexyle, environ 0,25 % en poids de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et environ 0,25 % en poids de N-méthylolacrylamide.

5° Une émulsion aqueuse de l'interpolymère suivant 1°, 2°, 3° ou 4°.

6° Un procédé pour traiter des matières fibreuses de manière à les rendre hydrofuges et oléofuges, selon lequel on imprègne ces matières fibreuses à l'aide d'une émulsion aqueuse d'un interpolymère fluoré, jusqu'à absorption de 0,1 à 10 % de matière solide sèche, par rapport au poids de la matière fibreuse, on sèche cette matière

fibreuse imprégnée et on chauffe la matière séchée à une température comprise entre environ 66 et 195 °C pendant au moins 15 secondes, l'interpolymère fluoré étant tel que défini en 1°.

7° Un procédé selon 6°, dans lequel le constituant a de l'interpolymère est un mélange de monomères fluorés comportant principalement des radicaux perfluoroalkyle à chaîne droite contenant 6, 8 et 10 atomes de carbone dans le rapport pondéral approximatif de 3:2:1, et les constituants c et d comprennent un mélange à parties égales en poids de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et de N-méthylolacrylamide, la viscosité inhérente du polymère, sous forme d'une solution à 0,5 % dans du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane à 30 °C, étant d'environ 0,1 à environ 1,2.

8° Un procédé selon 7°, dans lequel l'interpolymère contient environ 75 % en poids du monomère $R_fCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$, environ 25 % en poids de méthacrylate de 2-éthylhexyle, environ 0,25 % en poids de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et environ 0,25 % en poids de N-méthylolacrylamide.

9° Une composition polymère hydrofuge et oléofuge comportant :

A. Un interpolymère fluoré comprenant :

a. Environ 70 % à 95 % en poids d'unités provenant d'au moins un monomère de formule $R_fCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$, dans laquelle R_f est un radical perfluoroalkyle contenant 4 à 14 atomes de carbone;

b. Environ 5 % à 30 % en poids d'unités provenant du méthacrylate de 2-éthylhexyle;

c. Environ 0,1 % à 1 % en poids d'unités provenant du monomère $RCH(OH)CH_2O_2CC(R')=CH_2$, dans lequel R et R' désignent chacun l'hydrogène ou le groupe méthyle; et

d. 0 % à environ 0,5 % en poids d'unités provenant de N-méthylolacrylamide; et

B. Un polymère préparé à partir d'au moins un composé choisi parmi :

a. Les composés vinylidéniques polymérisables exempts de fluor non vinylique; et

b. Les diènes conjugués, étant entendu que la composition contient environ 3 % à 60 % en poids du monomère fluoré $R_fCH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$ sous forme polymérisée.

10° Une composition polymère selon 9°, dans laquelle le constituant a de l'interpolymère fluoré A est un mélange de monomères fluorés comportant essentiellement des radicaux perfluoroalkyle à chaîne droite contenant 6, 8 et 10 atomes de carbone dans le rapport pondéral approximatif de 3:2:1, et les constituants c et d comprennent un mélange à parties égales en poids de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et de N-méthylolacrylamide, la viscosité inhérente du polymère, sous forme d'une solution à 0,5 % dans du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane à 30 °C, étant d'environ 0,1 à environ 1,2.

TABLEAU X

Agent oléofuge et hydrofuge		Répulsions									
Composition	Polyéthylène fluaté	% par rapport au poids du tissu	Initiale			3 lavages			1 nettoyage		
			Huile		Eau	Huile		Eau	Huile		Eau
			Reg.	H + C — 3 mn		Reg.	H + C — 3 mn		Reg.	H + C — 3 mn	
Tissus - 112											
F.....	18A.....	1,5 2,0 2,5	4 6 6	2 2 4	100 100 100	3 4 4	1 2 2	80 80 90	4 6 6	2 2 3	80 80 80
F.....	18B.....	1,5 2,0 2,5	5 7 7	2 4 5	100 100 100	4 4 6	1 2 3	80 80 80	4 5 6	2 3 3	70 80 70
F.....	16.....	1,5 2,0 2,5	5 7 7	2 4 5	100 100 100	4 5 7	2 2 4	80 100 90	4 4 7	2 2 4	80 70 80
F.....	18C.....	1,5 2,0 2,5	5 7 7	2 4 5	100 100 100	4 6 6	2 3 4	80 80 80	4 6 6	2 3 4	70 80 80
G.....	18A.....	1,5 2,0 2,5	6 6 7	3 5 6	90 100 100	5 7 7	4 5 8	80 90 100	6 7 7	3 4 6	70 70 80
G.....	18B.....	1,5 2,0 2,5	6 7 7	4 5 6	100 100 100	6 7 7	3 3 5	80 90 100	4 7 6	3 5 5	70 70 70
G.....	16.....	1,5 2,0 2,5	7 7 7	4 6 7	100 100 100	7 7 7	3 5 6	100 100 100	5 7 7	3 4 6	70 70 80
G.....	18C.....	1,5 2,0 2,5	7 7 7	3 5 6	100 100 100	7 7 7	4 6 6	90 90 100	5 7 7	3 5 5	70 70 70

TABLEAU X (suite)

Agent oléofuge et hydrofuge			Répétitions										
Composition	Polypyrène fluoré	% par rapport au polypyrène fluoré	Initiale			3 lavages			1 nettoyage				
			Huile		Eau	Huile		Eau	Huile		Eau		
			Reg.	H + C 3 lav.		Reg.	H + C 3 lav.		Reg.	H + C 3 lav.			
Popeline 407 F.....	18A.....	1,5	7	1	100	6	1	80	7	1	7	1	80
		2,0	8	2	100	7	1	80	7	2	8	2	80
		2,5	8	2	100	7	2	90	8	2	8	2	90
F.....	18B.....	1,5	8	1	100	7	1	80	8	1	8	1	80
		2,0	8	2	100	7	1	80	8	2	8	2	80
		2,5	8	2	100	7	2	80	8	2	8	2	80
F.....	16.....	1,5	8	2	100	7	1	80	8	1	8	1	80
		2,0	8	2	100	7	1	80	8	2	8	2	80
		2,5	8	3	100	7	2	80	8	3	8	3	80
F.....	18C.....	1,5	7	1	100	7	1	80	8	1	8	1	70
		2,0	7	2	100	6	2	80	8	2	8	2	80
		2,5	8	3	100	7	2	80	8	4	8	4	80
G.....	18A.....	1,5	7	2	80	7	2	70	8	1	8	1	70
		2,0	8	2	100	8	2	80	8	2	8	2	70
		2,5	8	4	100	8	3	80	9	3	8	3	70
G.....	18B.....	1,5	9	2	90	8	2	70	8	2	8	2	70
		2,0	8	3	80	8	3	70	8	3	8	3	70
		2,5	8	3	100	8	3	80	8	3	8	3	70
G.....	16.....	1,5	8	2	100	8	2	70	7	2	7	2	70
		2,0	8	3	100	8	3	90	8	3	8	3	70
		2,5	8	5	100	8	4	90	8	5	8	5	80
G.....	18C.....	1,5	8	2	100	8	2	80	7	2	7	2	70
		2,0	8	3	100	8	2	80	8	3	8	3	70
		2,5	8	4	100	8	5	80	8	3	8	3	70

- 11° Une composition polymère selon 10°, dans laquelle l'interpolymère fluoré contient environ 75 % en poids du monomère $R_7CH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$, environ 25 % en poids de méthacrylate de 2-éthylhexyle, environ 0,25 % en poids de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et environ 0,25 % en poids de N-méthylolacrylamide.
- 12° Une composition polymère selon 9°, dans laquelle le polymère B comprend des unités dérivées de méthacrylate de 2-éthylhexyle et environ 2 % de N-méthylolacrylamide.
- 13° Une composition polymère selon 9°, dans laquelle le polymère B comprend des unités provenant de méthacrylate de 2-éthylhexyle, environ 2 % de N-méthylolacrylamide et environ 0,001 % à 10 % en poids de diène non-conjugué.
- 14° Une composition polymère selon 13°, dans laquelle le diène non-conjugué est du diméthacrylate d'éthylène.
- 15° Une émission aqueuse de la composition polymère selon 9°.
- 16° Un procédé pour traiter des matières fibreuses afin de les rendre hydrofuges et oléofuges, selon lequel on imprègne ces matières fibreuses à l'aide d'une émulsion aqueuse d'une composition polymère selon 9°, pour assurer une absorption de 0,1 % de matières solides dans la matière fibreuse, on chauffe la matière ainsi imprégnée comprise entre environ 60 et 185 secondes.
- 17° Un procédé dans lequel le constituant α de l'interpolymère A est un mélange de monomères fluorés et de radicaux perfluorés, la chaîne droite contenant

6, 8 et 10 atomes de carbone dans le rapport pondéral approximatif de 3:2:1, et les constituants c et d comprennent un mélange à parties égales en poids de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et de N-méthylolacrylamide, la viscosité inhérente du polymère, sous forme d'une solution à 0,5 % dans du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane à 30 °C, étant d'environ 0,1 à environ 1,2.

18° Un procédé selon 17°, dans lequel l'interpolymère A contient environ 75 % en poids du monomère $R_7CH_2CH_2O_2CC(CH_3)=CH_2$, environ 25 % en poids de méthacrylate de 2-éthylhexyle, environ 0,25 % en poids de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et environ 0,25 % en poids de N-méthylolacrylamide.

19° Un procédé selon 16°, dans lequel le polymère B comprend des unités provenant de méthacrylate de 2-éthylhexyle et environ 2 % de N-méthylolacrylamide.

20° Un procédé selon 16°, dans lequel le polymère B comprend des unités dérivées de méthacrylate de 2-éthylhexyle, environ 2 % de N-méthylolacrylamide et environ 0,001 % à 10 % en poids d'un diène non-conjugué.

21° Un procédé selon 20°, dans lequel le diène non conjugué est le diméthacrylate d'éthylène.

22° A titre de produits industriels nouveaux, les matières et articles textiles traités conformément à l'invention.

Société dite :

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Par procuration :

L.A. DE BOISSE